

DERWENT-ACC-NO: 1980-17440C

DERWENT-WEEK: 198010

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Laminate that reflects IR and transmits visible radiation - comprising plastics or glass base and silver contg. layer sandwiched between dielectric refractive substance, treated with sulphur cpd.

PATENT-ASSIGNEE: TEIJIN LTD[TEIJ]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0083581 (July 11, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	
PAGES	MAIN-IPC		
JP 55011803 A	January 28, 1980	N/A	000
N/A			
JP 87009415 B	February 28, 1987	N/A	000
N/A			

INT-CL_(IPC): B32B007/02; B32B009/00 ; B32B015/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP55011803A

BASIC-ABSTRACT: A laminated transparent to visible light but reflecting IR radiation is produced by superposing on a transparent substrate (A) a dielectric refractive substrate (B), a metal (pref. Ag or Ag-alloy) (C) and layers of a dielectric refractive substance (D). The metal layer is treated with a sulphur cpd.

The metal (B) is Ag or its alloy pref. with Au, Pt or Cu Ir is treated with a sulphur cpd. Ir is pref. thiourea or 1-20C alkylated thiourea, mercaptain deriv., thiazole deriv., Na₂S₂O₃ or Na₂S. The cpd. is in gas liq. or soln. phase. (D) is pref. titanium oxide formed from alkyl titanate by hydrolysis. The S cpd. is mixed with alkyl titanates. (A) is pref. PET, PBT, other plastics, soda glass or borosilicate glass.

A conventional laminate like this cannot retain the initial capacity supposedly

due to the diffusion of Ag into a dielectric substance. By forming a sulphur cpd. layer on at least one side of a silver, the life of the transparent laminate can be considerably prolonged. The transparent laminate is used for a solar energy collector, a green house or a window pane to economise energy.

TITLE-TERMS:

LAMINATE REFLECT INFRARED TRANSMIT VISIBLE RADIATE COMPRISI
PLASTICS GLASS BASE
SILVER CONTAIN LAYER SANDWICH DIELECTRIC REFRACT SUBSTANCE TREAT
SULPHUR
COMPOUND

ADDL-INDEXING-TERMS:

PET POLYETHYLENE POLYTEREPHTHALATE POLYBUTYLENE GOLD@ COPPER@
PLATINUM@

DERWENT-CLASS: A94 L01 P73

CPI-CODES: A11-C04B; A12-H; A12-R02; A12-R04; L01-G04; L01-H;
L01-L01; L02-J02;
L03-E05;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0231 1291 1319 1323 1462 2481 2482 2498 2499
2588 2595 2689
2692 2695 2697 2751 2844 2851
Multipunch Codes: 011 04- 143 144 151 155 163 166 169 170 171 173
274 466 471
472 516 517 523 611 613 615 617 623 629 649 723

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55—11803

⑫ Int. Cl.³
B 32 B 15/00
// B 32 B 15/08

識別記号

府内整理番号
6681—4F
6681—4F

⑬ 公開 昭和55年(1980)1月28日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ 積層体及びその製造方法

② 特 願 昭53—83581
② 出 願 昭53(1978)7月11日
② 発明者 中谷健司
日野市多摩平3—5—18
② 発明者 西原利雄
日野市多摩平3—18—4
② 発明者 米村有民

日野市平山3—18—5
② 発明者 鈴木将夫
日野市多摩平5—20—2
② 発明者 倒島重信
八王子市めじろ台1—34—12
② 出願人 帝人株式会社
大阪市東区南本町1丁目11番地
② 代理人 弁理士 前田純博

明 論 業

1. 発明の名称

積層体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 透明な成形物基板(A)の少なくとも片面に、透明高屈折率誘電体薄膜層(B)、銀又は銀の合金からなる金属薄膜層(C)及び透明高屈折率誘電体薄膜層(D)が順次積層されてなる積層体において、透明高屈折率誘電体層(B)及び／又は(D)と接する金属薄膜層(C)の少なくとも界面が銀硫化物を含有することを特徴とする積層体。
2. 該透明高屈折率誘電体薄膜層(B)及び／又は(D)がアルキルチタネートの加水分解により形成された酸化チタン薄膜層である特許請求の範囲第1項記載の積層体。
3. 透明な成形物基板(A)の少なくとも片面に、透明高屈折率誘電体薄膜層(B)、銀又は銀の合金からなる金属薄膜層(C)及び透明高屈折率誘電体薄膜層(D)が順次積層されてなる積層体を、

透明高屈折率誘電体薄膜層(B)及び／又は(D)をアルキルチタネートを加水分解して形成せることにより製造する方法において、金属薄膜層(C)を銀に対して活性な硫黄原子を有する硫黄化合物で接触処理することを特徴とする積層体の製造方法。

4. 該接触処理アルキルチタネートに混入された硫黄化合物により達成される特許請求の範囲第3項記載の製造方法。
5. 該接触処理が金属薄膜層(C)を気体、液体又は溶液状の硫黄化合物でもつて接触せしめることにより達成される特許請求の範囲第3項記載の製造方法。
6. 該接触処理が透明高屈折率誘電体層(B)を金属薄膜層(C)の形成前に気体、液体又は溶液状の硫黄化合物でもつて接触せしめることにより達成される特許請求の範囲第3項記載の製造方法。
7. 該硫黄化合物がチオ尿素、チオ尿素の炭素原子数20個以下の炭化水素基による誘導体、

メルカブタン系化合物、テアゾール系化合物、硫酸ナトリウム、テオ硫酸ナトリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

1. 発明の詳細な説明

本発明は透明導電性及び/又は遮光透過性を有する積層体に関する、更に詳細には透明高屈折率誇電体層で両面を被覆された金属薄膜層を少なくとも片面に有する透明成形物基板からなる積層体に関する。

透明導電性膜はその導電性を利用した用途、例えば液晶ディスプレー用電極、電極発光体用電極、光導電性感光体用電極、帯電防止層、面発熱体等のエレクトロニクス・電気の分野に広く利用されている。又遮光透過性膜は可視光域の光に対して透明であり、近赤外光以上の長波長光に対しては反射能を有しているので透明遮光膜としても有用である。従つて太陽エネルギー集熱器、温水器、太陽熱発電クリーンハウス、建築物の窓等に使用され得る。特に近代建

の方法によつては可視光に対する高い透明性と赤外線に対する高い反射能を有する遮光透過性フィルムが経済的・工業的規模で提供されるには至つていない。

例えば上記①の代表的な構成は金属薄膜を透明高屈折率誇電体薄膜ではさんだ積層体であり、例えば真空蒸着、反応性蒸着又はスパッタリングで形成させた $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$ 又は $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 等のサンドイッチ状構造の積層体が提案されている。これらの中でも金属層として銀を用いたものは、銀自体がもつ光学的特性により、可視光領域における透明性及び赤外光に対する反射特性に優れていること、また導電性においても好ましい特性を有していること等の点から材料として特に優れている。しかし透明高屈折率誇電体薄膜を、上記の如き真空蒸着、反応性蒸着又はスパッタリング等の手段で形成せしめる方法は

(イ) 膜形成速度が遅い。

(ロ) 組成・膜厚の制御が困難である。

積層において表面の大きな割合を占める處からの太陽エネルギー利用や、エネルギー放散を防げる透明遮光膜としての機能は今後益々重要性が増すものと思われる。

この様に、透明導電性膜および遮光透過性膜はエレクトロニクス、太陽エネルギー利用の観点から極めて重要であり、均質で高性能な膜が工業的に安価に且つ大量に供給されることが当該業界から切望されていた。

透明導電性膜として、従来から知られているものは、

- ① 金、銅、銀、パラジウム等の金属薄膜、
- ② 銀化インジウム、銀化スズ、ヨウ化銀等の化合物半導体膜、および
- ③ 金、銀、銅、パラジウム等の導電性金属膜を有する波長領域にわたり遮光的に透明にしたもの

が知られている。

しかし膜の性能、製造工程に起因する基材の剥離、資源、コストよりの制約等により、上記

④ 大面積の膜形成は装置が大型になり、巨額な設備投資を必要とする。

等の不都合を有している為、前記した如く安価な製品を提供し難い。本発明者らは、かかる経済的不都合を解決する手段として、高屈折率誇電体薄膜層を化学的コーティング法により安価に形成しうる手段を見出し、既に出版した。

しかしながら、かかる手段により形成された透明屈折率誇電体薄膜層により被覆された銀薄膜層からなる膜層は、熱、光、ガス等の環境条件によつて性能の劣化が生じ易く、安定に長期間その性能を維持することが困難である場合が多い。この劣化は主として透明高屈折率誇電体薄膜層中を銀が銀層へ向けて拡散してゆくことに起因しているものであると思われる。

本発明者らは、かかる欠点のないすぐれた透明導電性及び/又は遮光透過性を有する積層体を得るべく試験研究した結果、金属層の少なくとも界面に硫黄化合物で表面処理された金属層を設けることにより前記の如き欠点を大巾に

改良しうることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、

1. 透明な成形物基板(A)の少なくとも片面に、透明高屈折率誇電体導波層(B)，銀又は銀の合金からなる金属導波層(C)及び透明高屈折率誇電体導波層(D)が順次積層されてなる複層体において、透明高屈折率誇電体層(B)及び／又は(D)と接する金属導波層(C)の少なくとも界面が銀硫化物を含有することを特徴とする複層体；
2. 銀透明高屈折率誇電体導波層(B)及び／又は(D)がアルキルチタネットの加水分解により形成された酸化チタン導波層である上記第1項記載の複層体；
3. 透明な成形物基板(A)の少なくとも片面に、透明高屈折率誇電体導波層(B)，銀又は銀の合金からなる金属導波層(C)及び透明高屈折率誇電体導波層(D)が順次積層されてなる複層体を、透明高屈折率誇電体導波層(B)及び／又は(D)をアルキルチタネットを加水分解して形成させることにより製造する方法において、金属導

波層(C)を銀に対して活性な硫黄原子を有する硫黄化合物で接触処理することを特徴とする複層体の製造方法；

4. 銀接触処理がアルキルチタネットに混入された硫黄化合物により造成される上記第3項記載の製造方法；

5. 銀接触処理が銀導波層(C)を気体、液体又は溶液状の硫黄化合物でもつて接触せしめることにより造成される上記第3項記載の製造方法；

6. 銀接触処理が透明高屈折率誇電体層(B)を金属導波層(C)の形成前に気体、液体又は溶液状の硫黄化合物でもつて接触処理せしめることにより造成される上記第3項記載の製造方法；及び

7. 硫黄化合物がチオ尿素、チオ尿素の炭素原子数20個以下の脱化水素基による誇導体、メルカプタン系化合物、テアゾール系化合物、硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物で

ある上記第3項記載の製造方法である。

従つて本発明の主題は、硫黄化合物処理による透明導電性及び／又は遮光透過性を有する複層体の改良方法であつて、本方法により該複層体及びその製造方法を提供することにある。

以下、本発明の各事項について詳細に説明する。

本発明で用いられる透明な成形物基板(A)とは有機系、無機系およびこれらの複合された成形物のいずれでもよい。有機系成形物としては、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、その他樹脂の成形物があげられる。一方、無機系成形物としては、例えばソーダガラス、硼珪酸ガラスなどのガラス質、アルミニナ、マグネシア、ジルコニア、シリカ系などの金属酸化物などの成形物があげられる。これらの成形物は板状、シート状、フィルム状、一状の任意の型に成形されており、

またその目的に応じて着色又は無着色の透明のものが選ばれる。ただし加工性の面よりシート状、フィルム状、板状のものが好ましく、其中フィルム状のものが生産性的面より特に好ましい。

更に二軸配向したポリエチレンテレフタレートフィルムが透明性、フィルムの強度、複層体との接着性などの点より好ましい。

本発明の複層体を構成する透明高屈折率誇電体導波層(B)又は(D)としては金属層における反射を防止する効果を有するものならば特に限定されるものではないが、可視光に対してL₇以上、好ましくはL₈以上の屈折率を有し、可視光透過率80%以上、好ましくは90%以上であるのが効果的である。又その膜厚は50~1000Å、好ましくは100~500Åである。これらの条件を満すものとしては、例えば酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化錫及び酸化インジウム等の導波層があげられる。これらの導波層は、スペッタリング、真

空蒸着、イオンプレーティング、極式施工等の方法によつて設ける事ができる。就中、本発明がその効果を發揮するのは透明高屈折率誘電体薄膜(B)又は(D)として、その光学的特性の優秀な酸化チタン薄膜が用いられた場合であつて、特にアルキルチタネットから形成された酸化チタン薄膜層が用いられる場合である。アルキルチタネットから形成された酸化チタン薄膜層は、有機物基板に対する接着性も良好であつてこの観点からも好ましいものである。

金属薄膜層(C)を構成する金属は、銀又は銀の合金である。銀(Ag)に含有させうる金属としては金(Au)、白金(Pt)及び銅(Cu)が代表的なものとして挙げられるが、本発明の効果及び該層体の性能を損なわない限りにおいて他の成分を含有していてもよい。しかし、いずれにおいても銀が主体であることが好ましい。

金属薄膜の膜厚は透明導電性膜又は選択光遮蔽膜としての要求特性をもてば別に規定されるものではないが、赤外反射能又は導電性をもつ

ためには少くともある程度の領域で連続性を持つことが必要である。連続構造をもつ為には膜厚として約50Å以上が必要であり、又太陽エネルギーに対する透明性の点より500Å以下が好ましい。金属薄膜の膜厚はより薄いほど可視光透過性が良くなるので透明性を増す為には200Å以下の膜厚が良く、又充分な赤外反射能をもたせるためには100Å以上の膜厚が好ましい。

金属薄膜層(C)を形成する方法には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ照射法、気相メソキ法、化学メソキ法、及びこれらの組合せ方法のいずれでも可能である。これらの方法のうち基板に適した方法を使用すれば良い。

又、本発明において使用される硫黄化合物は銀に対して活性な硫黄原子を有する化合物であつて、チオ尿素及びその誘導体、メルカプタン類、チアゾール系化合物等の有機硫黄化合物及び無機の活性硫黄原子含有化合物が挙げられる。チオ尿素誘導体としてはアミノ基の水素原子が

炭化水素基、例えば炭素原子数20以下の炭化水素基で置換されたものが挙げられ、アリルチオ尿素、N-ペニシルチオ尿素、N-メチルチオ尿素、N,N'-ジメチルチオ尿素、N-エチルチオ尿素、N,N'-ジエチルチオ尿素、N-ナフチルチオ尿素、N-フェニルチオ尿素、N,N'-ジフェニルチオ尿素及びN-エチリデンチオ尿素が例示される。

又、メルカプタン類としては、2-メルカブトエタノール等が、チアゾール系化合物としては2-メルカブトチアゾリン、メルカブトベンゾチアゾールナトリウム、ベンゾチアゾール等が挙げられ、無機の活性硫黄原子含有化合物としては硫化ナトリウム及びチオ硫酸ナトリウムが例示される。

これらの中でもチオ尿素及びその誘導体が好ましく、チオ尿素誘導体としてはアミノ基の水素原子が炭素数6以下の炭化水素基で置換されたものが好ましく、又、無機の活性硫黄原子含有化合物である硫化ナトリウム及びチオ硫酸ナ

トリウムが好ましい。これらの化合物は単独で用いてもよく、又2種以上の混合物として用いてもよい。

これらの化合物を用いて金属薄膜層(C)の少なくとも界面に銀の硫化物を含有せしめる手段としては種々の手段がありうる。例えば硫化銀を真空蒸着、スパッタリング又はイオンプレーティングしたり、Agと硫化水素ガスによる反応性蒸着することにより、直結銀の硫化物を含有せしめる方法もあるが、金属薄膜層(C)に硫黄化合物を接触せしめて少なくとも界面を硫化物化する方法や、透明高屈折率誘電体を介して金属薄膜層(C)に硫黄化合物を接触せしめて少なくとも界面を硫化物化する方法が好ましく適用しうる。

金属薄膜層(C)に直接硫黄化合物を接触せしめる方法としては、通常透明な成形物基板(A)の上に透明高屈折率誘電体層(B)を設け、更に金属薄膜層(C)を設けることにより得られた該層体を気体状、液体状、溶融状の硫黄化合物に接触せし

めればよい。気体状硫黄化合物の場合は、もちろん他のガスで稀釈されていてもよい。通常気体状硫黄化合物の0.01～0.2摩積率のガスを10～100℃の温度で数秒から数分間接触せしめることによつて目的を達成することができる。かかる接触処理に通した硫黄化合物としては硫化水素が挙げられる。

液体状又は溶被状の硫黄化合物と接触せしめる手段は従来公知のいかなる手段でもよく、通常浸漬法、スプレー法等が適用されうる。この場合も通常0.01モル%以上(略)液に10～100℃の温度で数秒～数分間接触せしめることにより目的を達成しうる。

かかる接触処理に通した硫黄化合物としてはテオ尿素及びその誘導体、硫化ナトリウム、テオ硫酸ナトリウムが挙げられる。

更に透明高屈折率誘電体を介して接触せしめる手段としては、透明高屈折率誘電体薄膜層(B)に上記の処理を適用して、少なくともその表面又は表面に硫黄化合物を含有せしめ、かかるの

ち、その上に設けられる金属薄膜層(C)を接触せしめる方法又は透明高屈折率誘電体薄膜層(B)、(D)が、直式コーティング法で形成される場合において、その基板に硫黄化合物を混合することにより、硫黄原子を含有する透明高屈折率誘電体薄膜層(B)及び／又は(D)を形成し、しかしてそれと接触する金属薄膜層(C)の少なくとも界面を硫化物化する方法が挙げられる。後者に関して更に詳細に説明すれば、以下の如くである。

複層体を構成する酸化チタン薄膜層は、例えばアルキルチタネートを主成分とする溶質の有機溶剤溶液を用いることにより設けることができる。アルキルチタネートとしては、例えばテトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラブロピルチタネート、ジイソプロポキシチタニウム、ビスアセチルアセトネート等があげられ、とりわけテトラブチルチタネート、テトラブロピルチタネートが好ましく用いられる。これらのアルキルチタネートはそのまま使用してもよく、また2量体、4量体、10量体

などの予備組合をしたものも好ましく使用できる。又これらのアルキルチタネートをアセチルアセトンの様な化合物で安定化させて使用してもよい。アルキルチタネートより酸化チタン薄膜層をつくるには、アルキルチタネートの有機溶剤溶液を基板の表面に塗布するか、浸漬法、噴霧法、スピナー法やマシンコーティング法等一般的溶被の施工法をそのまま使用することができる。硫黄を含んだ酸化チタン薄膜層を作るためには、このアルキルチタネートの有機溶剤溶液中に前記のテオ尿素又はその誘導体、メルカプタン及びチアゾール系化合物等の有機硫化化合物或いは硫化ナトリウム、テオ硫酸ナトリウム等の無機硫化化合物を適当濃度(TI原子数に対して硫黄原子数1～15%)加えて基板表面に塗布する事によつて作られる。

この様に施工後、加熱する事によつて、アルキルチタネートは加水分解し、硫黄を含有する酸化チタン薄膜層を形成する。本法によれば該薄膜層の膜形成条件を調節することにより、該

化チタン層中のアルキル基の残存量を0.5～1.0重量%に調整することもでき、しかして複層体の各層間の接着性を高めることができる。又、硫黄の存在状態を調整することもでき、その結果、金属薄膜層の少なくとも界面にこの複層体の耐久性にとつて好ましい程度の銀硫化物を含有せしめる事ができる。

以下、本発明のより具体的な説明を実施例で示す。なお、実施例中で光透過率は特に言及しない限り、波長500nmにおける値である。赤外線反射率は日立製作所EPI-1型赤外分光器に反射率測定装置を取り付け、スライドガラスに銀を充分に厚く(約3000Å)真空蒸着したものに反射率を100%とし、特に断らない限り10μKにて測定した。

実施例1～18、比較例1～6

光透過率8.6%，厚さ50μの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに第1層として300Åの酸化チタン層、第2層として厚さ

時間と劣化時間として求めた。結果を表 1 に示す。

この結果から硫黄含有量の好ましい範囲は第 1 層の酸化チタン層中の S 濃度 (S/Ti の原子 %) を X 軸にとり、第 3 層の酸化チタン層中の S 濃度 (S/Ti 原子 %) を Y 軸にとった時、下記 4 式で囲まれる領域である。

- (1) $X = 0$
- (2) $Y = 0$
- (3) $X + Y = 2$ (原子 %)
- (4) $X + Y = 1.6$ (原子 %)

160 Å の銀層、および第 3 層として厚さ 300 Å の酸化チタン層を順次積層し、透明導電性及び遮光透過性を有する複層体をフィルム上に形成させた。

尚、第 1 層及び第 3 層の酸化チタン薄膜層はいずれもテトラブチルナタネートの 4 量体 1 部、イソプロピルアルコール 2.3 部、アセチルアセトン 1 部、水 2 部からなる溶液に、チオ尿素を所定割合になるべく添加したものをお一コートで塗布し 120 ℃ に加熱して設けた。その S/Ti の原子比を第 1 表に示した。銀層は抵抗加熱方式で真空成形して設けた。

かくして得られた複層体を 120 ℃ の熱風乾燥器を用いて耐熱試験を行い、耐熱性の変化を赤外反射率の変化で追跡し、反射率が初期値の 85 % 以下になる迄の時間を劣化時間として求めた。

同じく、この複層体をカーボンアーチウエザーメーターを用いて耐光性をテストした。この場合も反射率が初期値の 85 % 以下になる迄の

表 1

実	第 1 層中の S/Ti 原子 %	第 3 層中の S/Ti 原子 %	耐熱性 劣化時間 [HR]	耐光性 劣化時間 [HR]
実施例 1	0	3.3	150	40
2	0	6.7	200	200
3	0	13.4	250	160
4	1.7	1.7	150	240
5	1.7	3.3	250	180
6	1.7	6.7	120	200
7	3.3	0	180	260
8	3.3	1.7	200	210
9	3.3	3.3	150	240
10	3.3	6.7	200	240
11	6.7	0	180	160
12	6.7	1.7	300	240
13	6.7	3.3	200	230
14	6.7	6.7	100	240
15	13.4	3.7	120	250
16	13.4	1.7	100	—
比較例 1	0	0	25	20
2	0	1.7	80	—
3	1.7	0	30	100
4	0	16.5	80	—
5	3.7	13.4	70	210
6	13.4	6.7	40	—

実施例 1.7 ~ 1.9

チオ尿素に代えて強化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム又はメルカプトベンゾチアゾールを S/Ti の原子比で第 2 層の如く添加する以外は実施例 1 ~ 1.6 と全く同様にして第 1 層、第 3 層の酸化チタン層と銀層とを形成させた。

かくして得られた複層体を 120 ℃ で耐熱試験を行い、耐熱性の変化を赤外反射率の変化で追跡し、反射率が初期値の 85 % になる迄の時間を求めた。結果を下表 - 2 に示す。

表 2

実施例 序	添加物	S/Ti 原子比 (例)		経過時間 (HR)
		第 1 層 TiO ₂ 層	第 2 层 TiO ₂ 层	
17	強化ナトリウム	3.2	3.2	200
18	チオ硫酸ナトリウム	3.2	3.2	100
19	メルカプトベンゾチアゾール	0	2.8	100

実施例 2.0 ~ 2.2

第 1 層の酸化チタン層及び第 2 層の銀層を比

特開昭55-11803(7)

比較例1と同様にして積層した後、銀層を硫化水素ガスを所定量含有する空気で、室温で所定時間接触処理した後、第3層の硫化チタン層を比較例1と全く同様にして形成せしめた。但し硫化水素ガスで接触せしめた後、ケイ光X線分析により銀硫化物の形成を確認した後、第3層の形成を行つた。このものの耐熱性試験結果を下表-3に示す。但し、120℃で140時間経過後の赤外線反射率の値で示す。

表 - 3

地	H ₂ S 濃度 (vol%)	接触時間 (秒)	耐 熱 性 〔赤外線反射率(%〕
実施例 20	0.04	45	88
〃 21	0.03	30	80
〃 22	0.12	15	75
比較例 7	-	-	81

チタン層を設けた後、積層体を0.025モル濃度のテオ尿素水溶液に室温で1分間浸漬した。風乾後、比較例1と同様にして第2層の銀層及び第3層の硫化チタン層を設けた。比較の為にテオ尿素水溶液処理しない積層体も作成した。

かくして得られた積層体の耐熱性試験の結果を下表-4に示す。但し、120℃で140時間経過後の赤外線反射率で表わす。

表 - 4

地	耐 熱 性 〔赤外線反射率(%〕
実施例 23	89
比較例 8	30%以下

特許出願人 審人株式会社
代理人弁理士 鈴田純博

実施例 23

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、比較例1と同様にして300Åの硫化